Ueber Derivate

der

Metanitroparamethoxyzimmtsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt von

Joseph P. Grabfield

aus Cincinnati Ohio, U. S. A.

München, 1887.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber Derivate

der

Metanitroparamethoxyzimmtsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt von

Joseph P. Grabfield

aus Cincinnati Ohio, U. S. A.

München, 1887.

Kgl. Hof und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548316_0147

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Adolph von Baeyer für das rege Interesse mit dem er den Verlauf dieser Arbeit verfolgte, sowie Herrn Dr. A. Einhorn, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die werthvolle Untersuchung Fittig's und seiner Schüler einerseits und Perkins anderseits über die ungesättigten aromatischen Säuren haben unter andern zu dem wichtigen Ergebniss geführt, dass diese bei der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure in gesättigte Säuren übergehen, welche in der Seitenkette bromirt sind, und bei der Behandlung mit Kohlensäuren-Alkalien leicht in Bromwasserstoff, Kohlensäure und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen ein Vorgang, welcher sich durch folgende Formel veranschaulichen lässt:

$$\times\text{—CHBr—CH}_2\,\text{COOH} = \text{HBr} + \text{CO}_2 + \times\,\text{CH—CH}_2.$$

Erlenmeyer[1]) hat den Chemismus solcher Processe zuerst richtig aufgefasst, indem er z. B. die Zersetzung des Bromwasserstoffs Additionsproductes der Zimmtsäure der Phenyl-β brompropionsäure bei der Einwirkung von Soda in der Weise erklärte, dass hierbei zunächst das Natriumsalz der gebromten Säure entsteht, welches in einer weiteren Phase der Reaction Bromnatrium abspaltet, wobei das β-Lacton der Phenyl-β-oxypropionsäure entsteht, das jedoch unbeständig ist und spontan weiter zerfällt in CO_2 und Phenylaethylen, wie es folgende Formeln andeuten sollen:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIII 303.

$$C_6H_5\ CHBr{-}CH_2\ COONa = NaBr + C_6H_5\ \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{CH_2}}$$

$$C_6H_5{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{CH_2}} = CO_2 + C_6H_5CH = CH_2$$

Die Erlenmeyerische Anschauung blieb vorerst Hypothesis bis es Einhorn[1]) gelang, sie experimentell zu beweisen, als er das HBr Additionsproduct der o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure mit Soda zersetzte und dabei das nitrirte β-Lacton der O-nitrophenylmilchsäure, welches sich als ein durchaus beständiger Körper erwies, isolirte.

Auf dem ersten Blick mag es auffallend erscheinen, dass die Zersetzung der O nitrophenyl-β-brompropionsäure nicht genau so verläuft, wie diejenige der nicht nitrirten Verbindung, sondern bei einem in diesem Falle allerdings beständigen Zwischenglied stehen bleibt. Diese Beobachtung steht jedoch keineswegs vereinzelt da. Die Literatur hat in der aromatischen Reihe manche Fälle aufzuweisen, in denen es bei complexeren Reactionen gelingt, Zwischenproducte festzuhalten, wenn man statt mit den nicht nitrirten Verbindungen mit den stets beständigern Nitroverbindungen operirt, wobei es gleichgültig zu sein scheint, in welcher Stellung sich die NO_2 Gruppe befindet.

So liefert z. B. der Benzaldehyd nach der Untersuchung von G. Peine[2]) bei der Condensation mit Aldehyd Zimmtaldehyd und bei der Einwirkung von Aceton wie Claisen[3]) gezeigt hat Zimmtsäuremethylketon, Reactionen, welche beide unter Austritt eines Molecülewassers erfolgen:

$$C_6H_5CHO + CH_3CHO = C_6H_5CH{=}CHCHO + H_2O$$

$$C_6H_5CHO + CH_3COCH_3 = C_6H_5CH = CHCOCH_3 + H_2O$$

Wendet man jedoch bei diesen Condensationen die Nitro-

[1]) Einhorn Ber. XVI. 2208.

[2]) Peine Ber. XVII. 2117.

[3]) Claisen-Claperede. Ber. XIV 1460.

adehyde an, so kann man unter Beobachtung gewisser Reactionsbedingungen, wie es scheint ausnahmslos Zwischenglieder isoliren, welche eine mol. H_2O noch enthalten und Adolartig condensirt sind. Baeyer und Drewsen [1]) haben z. B. aus dem o Nitrobenzaldehyd und Göhring [2]) aus dem p Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd die Nitrophenylmilchsäurealdehyde hergestellt, die allerdings nur in Verbindung mit einem weiteren molecüle Acetaldehyd erhalten wurden und folgende Zusammensetzung besitzen:

$$C_6H_4{<}^{NO_2}_{CHO} + 2\,CH_3CHO =$$

$$\left[C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH(OH)-CH_2-CHO} + CH_3CHO\right]$$

Ferner hat Kinkelin [3]) bei der Einwirkung von Metanitrobenzaldehyd auf Aldehyd neben m Nitrozimmtaldehyd ein öliges Product erhalten, welches wahrscheinlich eine den obigen Verbindungen analog zusammengesetzte Substanz enthält und endlich gelang es, v. Baeyer und Drewsen [4]) aus o Nitrobenzaldehyd und Becher [5]) aus dem p Nitrobenzaldehyd mit Aceton Körper herzustellen, welche als aldolartige Substanzen von der Formel

$$C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH(OH-CH_2\ CO\ CH_3}$$

auszusprechen sind.

Das Studium der einfachnitrirten aromatischen β Lactone hat nun ebenfalls ergeben, dass ihre Existenz lediglich durch das Vorhandensein und nicht etwa durch die relative Stellung der Nitrogruppe bedingt ist, denn die Untersuchung Trausnitz [6]) lehrte uns auch das β Lacton der Metanitrophenylmilchsäure und diejenigen von Basler [7]) desjenigen der p Nitrophenylmilchsäure kennen. Nichts destoweniger hat es sich

---

[1]) Baeyer und Drewsen. Ber. XVI 2205; [2]) Göhring. B. XVI 3007; [3]) Kinkelin. B. XVIII 483; [4]) Baeyer und Drewsen. Ber. XV 2856; [5]) Becher. Ber. XVI 1968; [6]) Trausnitz. Ber. XVII 595; [7]) Basler. Ber. XVI 3001.

herausgestellt, dass die Stellung der Nitro-Gruppe in den nitrirten Phenylbrompropionsäure auf die Ausbeuten an nitrirten β Lactonen entschieden von Einfluss ist. Die reichlichste Ausbeute erhielt man nämlich in der para-Reihe, dann folgt die ortho-Reihe und endlich die Meta-Reihe, in welcher die Ausbeuten nur gering sind.

Abgesehen von der Frage, ob die Einführung anderer Substituenten als NO_2 Gruppen in die Phenylbrompropionsäure ebenfalls zu Säuren führt, welche bei der Behandlung mit Soda beständige substituirte aromatische β Lactone liefern, regten die Erfahrungen über die verschiedenen Ausbeuten an Lactonen aus den drei isomeren Nitrophenyl β brompropionsäuren auch an zu untersuchen, ob und in welcher Weise die Lacton-Reaction beeinflusst wird, wenn es gelingt, ausser der NO_2 Gruppe noch andere Substituenten in die Phenyl β brompropionsäure einzuführen.

Einhorn und Hess [1]) constatirten schon, dass die O-Nitro-p-isopropylphenyl-β-brompropionsäure mit Leichtigkeit und in guter Ausbeute ein β Lacton liefert. Im Folgenden werde ich Versuche mittheilen, welche bezweckten, die in der Para-stellung methoxylirte m Nitrophenyl β brompropionsäure herzustellen, welche in gleicher Weise geprüft werden sollte. Parallel mit dieser Untersuchung haben Einhorn und Diehl [2]) es unternommen, die O-Nitro-m-methoxyphenyl β brompropionsäure darzustellen und mit ihr ebenfalls die β Lacton-Reaction vorzunehmen. Es hat sich nun die sehr bemerkenswerthe Thatsache ergeben, dass die letztere Verbindung ohne Schwierigkeiten sich aus der O-Nitrometamethoxyzimmtsäure und HBr herstellen lässt und in glatter Weise ein β Lacton liefert, während die p Methoxymetanitrophenylbrompropionsäure wahrscheinlich gar nicht erhalten werden kann; wenigstens wollte es unter gar keinen Umständen gelingen, an die m-Nitro-p-

[1]) Einhorn und Hess. Ber. XVII. 2015.
[2]) Einhorn und Diehl. Privat. Mittheilung.

methoxyphenylacrylsäure Bromwasserstoff zu addiren, eine Beobachtung, welche noch an Interesse dadurch gewinnt, dass die Säure zwei Atome Brom mit besonderer Leichtigkeit aufnimmt und dabei die Metanitroparamethoxyphenyldibrompropionsäure bildet, welche sich in normaler Weise in die metanitro-p methoxyphenylbromacrylsäure und die entsprechende Phenylpropiolsäure überführen lässt.

Vom theoretischen Standpunkt bietet die Erklärung des verschiedenen Verhaltens der o-Nitro-m-methoxyphenylacrylsäure und der m-Nitro-p-methoxyphenylacrylsäure gegenüber Bromwasserstoffsäure noch Schwierigkeiten, deren Lösung der Zukunft überlassen bleiben muss.

Indem noch darauf hingewiesen werden soll, dass auch die Metanitro-p-oxyphenylacylsäure gleich indifferent wie die methylirte Verbindung gegen HBr ist, will ich im Folgenden die Ergebnisse meiner Untersuchung zusammenstellen.

Experimenteller Theil.

Die Paramethoxyphenylacrylsäure, welche nur als Ausgangsmaterial dienen sollte, hat Perkin [1]) bereits dargestellt, indem er gleiche Theile Anisaldehyd und Essigsaureanhydrid mit einem halben Theil entwässerten Essigsauren Natriums acht Stunden lang auf 170° im zugeschmolzenen Rohr erhitzte. Hierbei entsteht eine dunkelbraune Masse, welche zur Entfernung des unangegriffenen Anisaldehyds mit Wasser gekocht wird. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich nach Erkalten die Säure in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 171° aus. Nach meiner Beobachtung geht bei dieser Reaktion nur eine verhältnissmässig kleine Menge Anisaldehyd in Reaktion. Um bessere Ausbeuten an Paramethoxyphenylacrylsäure zu erhalten, habe ich sie aus ihrem Methylketon, welche sich in quantitativer Menge beim Condensiren von Anisaldehyd mit Aceton erhalten lässt durch Einwirken einer Lösung von Unterchlorigsaurem Natron hergestellt.

[1]) Perkin Jr. chem. Apr. 1877.

Paramethoxyphenylacrylsäuremethylketon.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O\,CH_3 \\ CH = CH\,CO\,CH_3 \end{matrix}$$

Das p-Methoxyphenylacrylsäuremethylketon wurde nach der von Claisen und Claperède [1]) zur Gewinnung des Benzlidenacetons aus Benzaldehyd, Aceton und verdünnter Natronlauge ausgearbeiteten Methode hergestellt. In einer durch Stöpsel leicht verschliessbaren Flasche löst man zu diesem Zwecke 5 Gramm Anisaldehyd in einem Gemisch von 11 Gramm Aceton in 500 Gramm Wasser auf und giebt hierzu 50 Gramm einer 10 procentigen Aetznatron-Lösung. Schüttelt man die Flüssigkeit oft auf, so tritt sehr bald eine Reaction ein, die sich zunächst an der auftretenden gelben Färbung bemerklich macht, nach ungefähr einer Stunde beginnt das gebildete Keton auszufallen und wenn man nun noch 12 Stunden wartet, ist die Abscheidung desselben in Form einer hellgelben krystallinischen Masse beendet. Die neue Verbindung ist in Aether, Alcohol, Eisessig und Benzol leicht löslich. Aus Aether krystallisirt sie am besten und zwar in schneeweissen Blättchen, die bei 73° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1830 Gramm Substanz gaben 0,5040 Gramm CO_2 und 0,1170 Gramm H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$	Gefunden
C = 75,00	75,08 p. c.
H = 6,81	7,10 „

Das Keton löst sich mit rother Farbe in conc. H_2SO_4. Die Färbung ist jedoch nicht von Bestand und verschwindet wieder bei Zusatz von Wasser.

[1]) Claisen und Claperède. Ber. XIV 2 und 61.

Paramethoxyphenylacrylsäure.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CH = CH\,COOH \end{matrix}$$

Um das p-Methoxyphenylacrylsäuremethylketon durch Oxydation mit unterchlorigsaurer Natron-Lösung in die ungesättigte Säure überzuführen, verfährt man zweckmässig folgendermassen:

Man erwärmt das Keton in einem gut verschliessbaren Kolben auf dem Wasserbade mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron bis alles Keton geschmolzen ist und schüttelt nun den Inhalt der Kolben solange tüchtig durch, als noch Chloroform entweicht. Das Erwärmen und Schütteln hat man so lange zu wiederholen, bis die Choroform-Entbindung vollständig aufgehört hat; dann kühlt man die Flüssigkeit rasch ab, versetzt sie mit viel Wasser um das Natriumsalz der Methylparaoxyphenylacrylsäure, welches sich ausgeschieden hat, in Lösung zu bringen, filtrirt und scheidet die freie Säure mit schwefeliger Säure aus. Man erhielt nach dieser Methode aus 100 Gramm Anisaldehyd 90 Gramm Säure, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alcohol, aus dem sie sich in gelben Nadeln abscheidet, den Schmelzpunkt 171° zeigt. Die Säure ist in Alcohol, heissem Wasser und Eisessig ziemlich leicht, in Chloroform und kaltem Wasser jedoch schwer löslich. Ihr Methyläther krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen, die bei 89° schmelzen und sich mit violetter Farbe in concentrirter Salzsäure löst. Die Säure zeigt genau alle die Eigenschaften, welche Perkin [1]) für die mit Hülfe seiner Reaction hergestellte Verbindung angiebt. Für vorliegende Fälle ist dieselbe gemäss folgender Gleichung entstanden:

[1]) Perkin Jr. chem. Soc. Apr. 1877.

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CH=CH\,CO\,CH_3\end{cases} + 3\,Cl\,OH + H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CH=CH\,COOH\end{cases} + CH\,Cl_3 + 3\,H_2O.$$

Nitrirung des β Methoxyphenylacrylsäuremethylketon.

Die Nitrirung des Ketons wurde durch allmähliges Eintragen desselben in conc. H_2SO_4, die mit der berechneten Menge Salpetersäure versetzt ist und auf 0° abgekühlt sein muss, bewirkt. Während der Nitrirung rührt man fleissig um, es färbt sich dabei die Flüssigkeit dunkelroth. Wenn man nach beendeter Nitrirung die Flüssigkeit noch eine Zeit lang stehen lässt und sie dann auf die 100 fache Menge Eis giesst, so scheidet sich als Reactionsprodukt ein röthlich weisser Niederschlag ab, der sich leicht reinigen lässt und nach dem Trocknen und Umkrystallisiren aus absolutem Alcohol zwischen 140°—147° schmilzt. Dieses Product ist indessen nicht einheitlich, sondern besteht aus einem Gemisch zweier Körper. Es ist mir gelungen, einen derselben zu isoliren. Wenn man nämlich das Rohproduct wiederholt mit möglichst wenig Essigäther aufschüttelt, geht ein Theil der nitrirten Verbindung in das Lösungsmittel, während der Rest ungelöst bleibt. Letzteren nimmt man in Benzol auf, versetzt ihn bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin, lässt es eine Weile stehen und filtrirt den sich bald bildenden Niederschlag ab, so lässt sich aus dem Filtrat ein bei 159° schmelzender reiner Körper isoliren, welcher als Metanitro-p-methoxyphenylacrylsäuremethylketon erkannt wurde. Die Analyse gab folgende Zahlen:

1. 0,1643 Gramm Substanz gaben 0,3579 Gramm CO_2.
und 0,0776 Gramm H_2O.

2. 0,1812 Gramm Substanz gaben 10,5 c. c. N bei 724 mm Druck und 14° C.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_4$	Gefunden
C = 59,72	59,41 p ct.
H = 4,98	5,25 p ct.
N = 6,34	6,45 p ct.

Das Nitroketon krystallisirt aus absolutem Alcohol in gelben Nadeln, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann man es jedoch in feinen faserigen, beinahe weissen Nadeln erhalten; es ist in Aether, Essigäther, Benzol und Ligroin ziemlich leicht löslich. Dass dieses Keton die Nitro-Gruppe in der Meta und nicht in der Ortho Stellung zur Keton-Gruppe enthält, lässt sich auf den verschiedensten Wegen beweisen. Reducirt man dasselbe nämlich mit Sn und HCl und übersättigt hiernach mit Natronlauge, so geht bei der Destillation mit Wasserdampf keine Chinolin-Base über. Oxydirt man ferner das Nitroketon mit nur wässeriger Lösung von übermangansaurem Kali, so entsteht als Reactionsproduct Metanitroanissäure.

Endlich kann man das Keton auch aus den weiter unten beschriebenen m-Nitro-p-methoxybenzaldehyd durch Condensation mit Aceton herstellen. Zu den Zweck trägt man den Nitroaldehyd in eine wässerige Acetonlösung ein, die aus der berechneten Menge durch die Bisulfitverbindung gereinigten Acetons und der 100 fachen Menge Wasser besteht und fügt dazu die 10 fache Menge 10 procentiger Na OH. Durch energisches Umschütteln begünstigt man die Reaction, welche im Sinne folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\NO_2\\CHO\end{cases} + CH_3\,CO\,CH_3 =$$

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\NO_2\\CH=CHCO\,CH_3\end{cases} + H_2O.$$

Das auf diese Weise erhaltene Nitroketon zeigt ganz genau dieselben Eigenschaften, denselben Schmelzpunkt und dieselbe Krystallform, wie die durch directes Nitriren

des Ketons erhaltene Verbindung. Der Versuch, diesen Keton durch Behandeln mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron unter Abspaltung von $CHCl_3$ in die Metanitroparamethoxyzimmtsäure überzuführen, misslang vollständig. Die Zersetzung findet ganz anders und zwar merkwürdiger Weise unter reichlicher Entbindung von Chlorpikrin statt.

Nitrirung der Paramethoxyphenylacrylsäure.

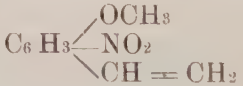
Wenn man Oxysäuren oder alkylirte Oxysäuren mit ein- oder mehrgliedrigen Seitenketten nitrirt, so übt stets die Oxygruppe auf die eintretende Nitrogruppe einen Einfluss aus, so entsteht z. B. bei der Nitrirung von Anissäure p-Methoxymetanitrobenzolesäure und beim Nitriren von Hydroparacumarsäure[1]) wird ebenfalls ein Nitroderivat gebildet, welches die Nitrogruppe in der Orthostellung zum Hydroxyl enthält; in gleicher Weise entsteht nun auch bei der Einwirkung von HNO_3 auf Paramethoxyzimmtsäure, eine Säure, welche die NO_2-Gruppe in der Orthostellung zur Methoxy-Gruppe enthält, nämlich die Metanitroparamethoxyphenylacrylsäure. Sie ist jedoch nicht das einzige Product der Nitrirung, sondern es entstehen hierbei auch noch Mono- und Dinitromethoxyphenyläthylen, deren Bildung nie zu vermeiden ist, mag man mit conc. HNO_3 oder mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure bei 0° bis 5° bei 15° C operiren. Die Bildung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe lässt sich sogar beim Nitriren des Methyläthers der Paramethoxyphenylacrylsäure nicht vermeiden. Die beste Ausbeute an Nitro-Säure und das ist nicht mehr als 10%, wird durch langsames Eintragen der Paramethoxyphenylacrylsäure in concentrirter Salpetersäure von 0° erhalten, wobei vollständige Auflösung der Säure stattfindet und CO_2 Ent-

[1]) C. Stöhr. Ann. **225**—92.

wicklung nicht zu vermeiden ist. Zur Isolirung der Nitro-Producte trägt man die Lösung in viel kaltes Wasser ein, wodurch die Nitrokörper ausfallen, weche man abfiltrirt, wäscht und auf Thonplatten trocknet.

Schüttelt man das Rohproduct in der Kälte mit Chloroform, so gehen die nitrirten Methoxyphenyläthylen zum grössten Theil in Lösung und die Säure bleibt zurück. Zur vollständigen Trennung löst man sie in verdünnter Soda-Lösung, filtrirt von der geringen Menge ungelösten Nitroprodukts ab, und fällt nun die Nitrosäure mit verd. H_2SO_4 aus. Es scheint, dass bei dieser Nitrirung zunächst Metanitrosäure gebildet wird, welche in einer weiteren Phase der Einwirkung Kohlensäure abspaltet und zunächst zum Mononitrophenylaethylen führt, welches der weiteren Einwirkung von HNO_3 unter Bildung eines Dinitroproductes unter den obwaltenden Umständen leicht zugänglich zu sein scheint. Aehnliche Vorgänge fand Friedländer u. A.[1]) beim Nitriren von nitrirten Zimmtsäuren. Es sei noch angeführt, dass ich in Folge dieser Auffassung des Nitroprocesses die allzu energische Einwirkung des HNO_3 dadurch zu vermeiden gesucht habe, dass ich die Paramethoxyphenylacrylsäure in der zwanzigfachen Menge Eisessig gelöst, allmälig mit der berechneten Menge conc. Salpetersäure ersetzte und dabei die Temperatur nicht über 0° steigen liess, beim Eintragen in Wasser wurde auf diese Weise ein Niederschlag erhalten, der in der That ein Gemisch von nur zwei Körper ist, nämlich von Metanitromethoxyphenylacrylsäure und Metanitrophenylaethylen.

Metanitro-p-methoxyphenylaethylen.



Die soeben angeführte Methode der Nitrirung eignet sich

[1]) Friedländer u. A. Ann. 229—303.

zur Herstellung des einfach nitrirten substituirten Kohlenwasserstoffs am besten.

Man trennt denselben von der nitrirten Säure durch Behandeln mit Chloroform, welches schon in der Kälte den substituirten Kohlenwasserstoff leicht auflöst, der beim Verdunsten des Lösungmittels als hellgelbes Pulver zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus Alcohol in grossen rhombischen Krystallen erhalten werden kann vom Schmelzpunkt 89°. Das Metanitroparamethoxyphenylaethylen ist mit Wasserdämpfe flüchtig und leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Bei der Elementar-Analyse wurde folgendes Resultat erhalten.
I. 0.1959 Gr. Substanz gaben 0,4312 Gr. CO_2; 0,0940 Gr. H_2O
II. 0,1807 Gr. Substanz gaben 0,3993 Gr. CO_2; 0,0846 Gr. H_2O
III. 0,1088 Gramm Substanz gaben 8,0 cc N bei 15° C und 725 m m Druck.

Berechnet für $C_9 H_9 NO_3$	Gefunden		
	I	II	III
C = 60,33	60,04	60,29	— %
H = 5,03	4,79	5.20	— %
N = 7,82	—	—	8,21 %

Als ungesättigte Verbindung addirt der Körper Brom. Man erhält das Bromid leicht, wenn man die ätherische Lösung des substituirten Phenylaethylens so lange mit einer Auflösung von Brom in trockenen Aether versetzt, bis die brom-Farbe bestehen bleibt, hierauf wird das überschüssige Brom durch Schütteln mit schwefeliger Säure entfernt und die ätherische Lösung eingedunstet, wobei das Bromid als gelblich weisser Körper, der leicht zersetzlich ist, hinterbleibt. Man krystallisirt ihn am besten aus Schwefelkohlenstoff um wobei er vom Schmelzpunkt 78-79° erhalten wird. Die Brombestimmung ergab, dass ein Dibromid vorliegt.

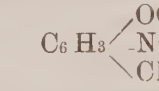
0,2641 gr. sub. gab 0.2947 gr. Ag Br.

Ber. für $C_9 H_9 NO_3 Br_2$.	Gefunden
Br. = 47,19	47,50 pct.

Um die Stellung der NO_2 Gruppe im Nitro-p-methoxyphenylaethylen nachzuweisen, wurde dasselbe mit einer wässerigen Lösung von Uebermangsaurem Kali oxydirt und dabei Metanitroanissäure vom Schmp. 187° erhalten wodurch der Beweis erbracht wird. das die NO_2 Gruppe die Meta Stellung zur ungesättigten Seitenkette einnimmt.

Es befinden sich also die substituirten OCH_3, NO_2, $CH\text{-}CH_2$ in Metanitroparamethoxyphenylaethylen in den Stellungen 4:3:1.

Paramethoxydinitrophenylaethylen.



Wie schon mitgetheilt wurde, entsteht beim Nitriren von p-Methôxyzimmtsäure ein Gemisch von Métanitrosäure und Mono- und Dinitromethoxyphenylaethylen und zwar lassen sich die beiden letzteren Verbindungen von der nitrirten Säuren unter Anwendung Chloroform trennen. Man kann die beiden substituirten ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Hülfe desselben Lösungsmittels auch einzeln isoliren, da das Mononitro-p-methoxyphenylaethylen bei weitem leichter, als die Dinitro in Chloroform löslich ist, gelingt es aus dem Gemisch Beider durch häufiges Schütteln mit CCl_3 II das Mononitrophenylaethylen zu entfernen, wobei das Dinitro-p-methoxyphenylaethylen zurückbleibt, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe bei 162—163° schmelzende Nadeln bildet. Die Elementar-Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,1630 gr. Sub. gaben 0,2880 gr. CO_2; 0,0553 gr. H_2O

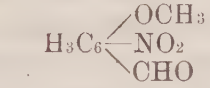
II. 0,1081 gr. Sub. gaben 12,3 c. cm. N. bei 718 m. m Druck und 10° C.

Ber. für $C_9H_8N_2O_5$	Gefunden	
	I	II
C = 48,21	48,16	— pCt.
H = 3,57	3,76	— „
N = 12,50	—	12,86 „

Als ungesättigte Verbindung addirt es Brom. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali entsteht Metanitroanissäure, woraus sich ergiebt, dass die eine NO_2 Gruppe die Metastellung zur ungesättigten Seitenkette im Benzolkern einnimmt und dass anderseits die zweite NO_2 Gruppe von der Seiten Kette getragen wird, so wird dies wahrscheinlich mit dem Endkohlenstoffatom verbunden sein.

Der Dinitro-p-methoxyphenylaethylen ist mit Wasserdämpfen flüchtig und schwerer in Alcohol und Benzol löslich als das Mononitro-p-methoxyphenylaethylen.

Metanitro-p-methoxybenzaldehyd.



Da man durch directe Nitrirung der -p-Methoxyphenylacrylsäure nur mangelhafte Ausbeuten an Nitrosäure erhält und da man dieselbe auch aus dem m.nitrop methoxyphenylacrylsäuremethylketon durch Behandlung mit NaOCl Lösung wie schon angegeben wurde nicht herstellen kann, so habe ich versucht, sie mittelst der Perkinischen Reaction aus den Metanitroanisaldehyd in reicherer Ausbeute zu gewinnen. Dieses Aldehyd entsteht beim Nitriren von Anisaldehyd, wobei man zweckmässig in der Weise verfährt, dass man das Anisaldehyd unter Umrühren bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur in ein Filtrir-Gemisch einträufelt, welches aus der berechneten Menge conc. HNO_3 und der zwanzigfachen Menge conc. H_2SO_4 besteht.

Ist die Nitrirung beendet so lässt man die Flüssigkeit noch etwa eine Stunde lang stehen und fällt, das gebildete Nitroaldehyd dann durch Eintragen in viel Wasser aus, wobei es gleich weiss und krystallisirt erhalten wird. Zur weiteren Reinigung muss es aus Alcohol umkrystallisirt wer-

den, wobei man es in gelben prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 83,5° erhält. Die Analysen gaben folgende Zahlen: 0,1770 gr. Substanz gaben 0,3434 gr. CO_2 und 0,0660 gr H_2O 0,1435 gr. Subst. gaben 11,4 c. cm. N. bei 25° und 713 mm Druck.

Ber. für $C_8H_7NO_4$	Gefunden
C = 53,03	52,88 — pct.
H = 3,87	4,12 — „
N = 7,74	— 8,29 „

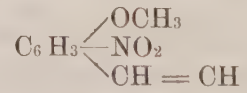
Das Nitroaldehyd ist in den gewöhlichen Lösungmitteln leicht löslich. Um die Stellung der Nitrogruppe nachzuweisen wurde es in Aceton gelöst und mit Natronlauge versetzt, da hierbei kein Indigo gebildet wird kann die NO_2 Gruppe die ortho Stellung[1]) zur Aldehydgruppe nicht einnehmen, sie befindet sich demnach in der meta Stellung.

Zur besseren Charakterisirung wurde auch noch die Phenylhydrazin Verbindung des m-Nitroanisaldehyd dargestellt, welche durch Behandeln des Aldehydes mit Phenylhydrazin in Eisessig leicht gebildet wird und sich aus dieser Lösung krystallisirt ausscheidet. Aus Alcohol umkrystallisirt erscheint sie in hellgelben glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 130,5°.

0,1491 gr Sub. gaben 21,0 c. cm. N. bei 13,5° und 722 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_3$	Gefunden
N = 15,49	15,69

Metanitro-p-methoxyphenylacrylsäure.



Zur Ueberführung des m-Nitro-p-methoxybenzaldehyds in die ungesättigte Säure wurden 10 gr. Aldehyd mit 14 gr.

[1]) v. Baeyer. Ber. XV. 2856.

Essigsäure Anhydrid und 6 gr. wasserfreies Natrium Acitat während 8 Stunden im Oelbade unter Rückfluss auf 140° bis 150° erhitzt. Nach dem Erkalten zog man die Schmelze mit verdünntem Ammoniak aus, wobei die Nitrosäure in Lösung geht und eine braune harzige Masse ungelöst zurück bleibt, die aus unverändertem Aldehyd und geringen Mengen Zersetzungsproducten besteht.

Die Ammoniakalische Lösung lässt beim Ansäuren mit verdünnten H_2SO_4 die noch etwas gelb gefärbte Metanitro-paramethoxyzimmtsäure ausfallen, welche nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus Alcohol rein erhalten wird und den Schmelzpunkt 140° zeigt. Die Elementar Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,1810 gr. Sub. gaben 0,3560 gr. CO_2, 0,0694 gr. H_2O
II. 0,1768 gr. „ „ 0,3505 gr CO_2, 0,0666 gr. H_2O
III. 0,1589 gr. „ „ 9,2 c. cm N. bei 11,5° und 717,5 mm. Druck.

Ber. für $C_{10}H_9NO_5$	Gefunden			
	I	II	III	
C = 53,81	53,64	54,06	—	pCt.
H = 4,03	4,25	4,19	—	pCt.
N = 6,28	—	—	6,43	pCt.

Die Säure ist in Chloroform und Benzol schwer löslich, leicht in Aether, heissem Wasser und Alcohol. Während sie aus Alcohol in gelben Nadeln krystallisirt, erhält man sie ganz weiss aus heissem Wasser. Oxydirt man die wässerige alkalische Lösung derselben mit übermangansaurem Kali in Gegenwart von Benzol, so wird sie an der Stelle der doppelten Bindung von dem Oxydationsmittel angegriffen und es entsteht Metanitro-p-methoxybenzaldehyd. Der Methylester, welcher durch Einleiten von HCl Gas in eine methylalcoholische Lösung der Säure leicht entsteht, krystallisirt aus Alcohol in perlmutterglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 125° und ist in Aether leicht löslich.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, gelang es mir auf keine Weise, Bromwasserstoffsäure an die m-Nitro-p-methoxyphenylacrylsäure zu addiren; mochte ich HBr in wässeriger, ätherischer oder Eisessig-Lösung in der Kälte, bei mittlerer und bei über 100° liegender Temperatur mit der ungesättigten Säure unter allen möglichen Umständen zusammenbringen. Von den zahlreichen Versuchen, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, seien nur diejenigen erwähnt, welche ein bemerkenswerthes Resultat ergeben haben.

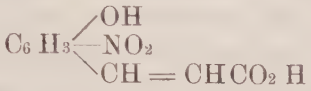
Wenn mann m-Nitro-p-methoxyzimmtsäure auf 80°—90° in geschlossenem Rohr mit Aether, der bei 0° mit HBr Gas gesättigt ist, erwärmt, findet eine Reaction statt. Der Inhalt des Rohres besteht aus zwei Schichten, von denen die obere etwas dunkler gefärbt ist als die untere, und welche sich leicht von einander trennen lassen. Die obere Schichte besteht aus einer wässerigen Lösung von HBr und destillirt zwischen 100°—130°. Die untere Schichte hingegen ist eine Lösung einer neuen Substanz in Aether, welche sich leicht entfernen lässt, wobei dann ein bromfreier Körper zurückbleibt, welcher durch Umkrystallisiren aus Alcohol in glänzenden Prismen erhalten wird, die bei 100° schmelzen. Die Analyse ergab die für den Aethyläther der Metanitroparamethoxyphenylacrylsäure stimmenden Zahlen:

0,1507 gr. Sub. gaben 0,3155 gr. CO_2 und 0,0735 gr. H_2O.

Ber. für $C_{12}H_{13}NO_5$	Gefunden
C = 57,37	57,10 pCt.
H = 5,18	5,42 pCt.

Zum Vergleich habe ich diesen Aether auch durch Einleiten von HCl Gas in die alcoholische Lösung von m-Nitro-p-methoxyzimmtsäure hergestellt und mit dem auf obigen Wege Erhaltene als identisch gefunden.

Metanitroparaoxyphenylacrylsäure.

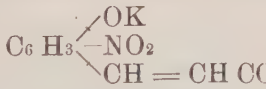


Erhitzt man die m-Nitro-p-methoxyphenylacrylsäure mit Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt ist, in einem geschlossenen Rohr im Wasserbade auf 100°, so löst sich die Säure, zumal wenn man das Rohr ab und zu schüttelt, in einigen Minuten auf. Giesst man den Inhalt des Rohres nach dem Erkalten in Wasser, so krystallisirt ein gelber Körper aus, der bromfrei ist und nichts anderes, als die Metanitroparaoxyzimmtsäure ist. Zur Reinigung krystallisirt man die Säure einige Male aus absolutem Alcohol und man erhält sie dann in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 198°. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,2206 gr. Sub gaben 0,4115 gr. CO_2 und 0,0795 gr. H_2O.
II. 0,1890 gr. Sub. gaben 0,3570 gr. CO_2 und 0,0625 gr. H_2O.

Ber. für $C_9H_7NO_5$	Gefunden	
	I	II
C = 51,67	50,86	51,54 pCt.
H = 3,35	4,00	3,66 pCt.

Die Salze der Säure sind roth gefärbt. Neutralisirt man z. B. die Säure mit Aetzkali und lässt die Lösung vorsichtig verdunsten, so scheiden sich die rothen Alkalisalze krystallinisch aus. Eine Analyse der Kalium-Verbindung ergab die Werthe für ein Dikaliumsalz, wesshalb demselben folgende Formel zugegeben ist:



0,4400 gr. Sub. gaben 0,2719 gr. K_2SO_4.

Ber. für $C_7H_5NO_5K_2$	Gefunden
K = 27,37	27,70 pCt.

Versetzt man die Lösung des Alkalisalzes oder des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum, Bleinitrat oder Silbernitrat-

Lösung, so fallen das Baryum, Blei- und Silbersalz der m-Nitro-p-oxyzimmtsäure als rothe voluminöse Niederschläge aus. Die beständigen Blei- und Baryumsalze sind in Wasser und Alcohol unlöslich. Das Silbersalz hingegen ist so empfindlich, dass es schon beim Kochen mit Alcohol zersetzt wird. Alle Bemühungen an die m-Nitro p-oxyphenylacrylsäure Bromwasserstoff zu addiren, verliefen gerade so resultatlos, wie die Versuche, welche mit der Methylirten-Verbindung ausgeführt wurden. Ich habe auch in diesem Falle mit HBr in wässeriger, in Eisessig und in ätherischer Lösung operirt und die Versuchsbedingungen manigfach abgeändert. Erwähnt sei, dass auch diese Säure beim Erwärmen mit einer bei 0° gesättigter Lösung von HBr in Aether in ihre Aethylester übergeführt wird. Zur Ausführung des Versuchs erwärmt man die ungesättigte Säure mit ätherischen HBr im Rohr auf 80—90°, es entstehen dabei ebenfalls zwei Schichten: eine obere dunklere, welche eine wässerige Lösung von HBr ist und eine untere farblose, die aus einer Auflösung des Ester in Aether besteht und die beim verdunsten des Lösungsmittels den Ester in feinen, goldgelben Nadeln zurück lässt, welche aus Alcohol krystallisirt in glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 108,5° erhalten wurden. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1929 gr. Sub. gaben 0.3942 gr. CO_2 und 0,0790 gr. H_2O.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_5$	Gefunden
C = 55,70	55,72
H = 4,64	4,55

Der Beweis, dass die vorliegende Verbindung in der That der Ester der Metanitro-p-oxyphenylacrylsäure ist, habe ich noch dadurch erbracht, dass ich denselben durch Einleiten von HCl in die alcoholische Lösung der Oxysäure hergestellt habe.

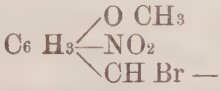
Trotzdem es nicht gelingt HBr an die m-Nitroparaoxyphenylacrylsäure zu addiren, bietet die Darstellung eines Di-

bromids durchaus keine Schwierigkeiten. Dasselbe entsteht, wenn man zur ätherischen Lösung der Säure einen geringen Ueberschuss von Brom zugiebt, den man hernach mit SO_2 Lösung entfernt und dann den Aether verdunstet. Es bleibt das Dibromid hierbei als fester Körper zurück, den man aus Alcohol durch vorsichtige Zugabe von Wasser krystallisirt vom Schmelzpunkt 70—72° erhalten kann.

0,4218 Gr. Substanz gaben 0,4328 Ag Br.

Ber. für $C_9 H_7 NO_5 Br_2$	Gefunden
Br = 43,36	43,67 pCt.

Metanitro-p-methoxyphenyldibrompropionsäure.

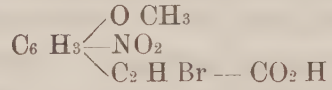


Wenn man in Betracht zieht, dass alle die zahlreichen Versuche, welche ich angestellt habe, um H Br an die Metanitro-p-methoxyzimmtsäure zu addiren, fehlgeschlagen haben, so ist es geradezu überraschend, mit welcher Leichtigkeit diese Säure im Stande ist zwei Atom Brom zu fixiren. Die Addition von Brom an die p-Methoxymetanitrozimmtsäure gelingt schon beim Verweilen der Säure in einer Bromatmosphäre und noch weit besser, wenn man die feingepulverte Säure in trockenem Aether suspendirt und dazu nach und nach überschüssige ätherische Bromlösung giebt. Dabei verschwindet die suspendirte Säure in dem Maase als sich das Bromid, welches in Aether leicht löslich ist, bildet. Lässt man es nun kurze Zeit stehen, entfernt dann den Ueberschuss von Brom durch Schütteln mit schwefeliger Säure und destillirt dann den Aether ab, so hinterbleibt ein weisser Körper, der aus Alcohol umkrystallisirt in blendend weissen Blättchen erhalten wird vom Schmelzpunkt 178°. Derselbe enthält Brom und ist wie die Halogen-Bestimmung bestätigt anzurechnen als Metanitro-p-methoxyphenyldibrompropionsäure.

0,2390 gr. Sub. gaben 0,2333 gr. Ag Br.

Berechnet für $C_{10} H_9 N Br_2 O_5$	Gefunden
Br = 41,77	41,61 pct.

Metanitromethoxyphenylbromacrylsäure.



Wenn man das Dibromid der m-Nitro-p-methoxyzimmtsäure in der Kälte mit ätzenden Alkalien behandelt, so wird es nicht wie die Phenyldibrompropionsäure [1]) zersetzt, welche dabei zwei isomere Bromzimmtsäuren liefert sondern es entsteht nur eine Monobromsäure. In wässeriger Kalilauge löst sich nämlich das neue Dibromid zunächst auf und dann erfolgt unter Abscheidung geringer Mengen eines in Alkalien unlöslicher Körper eine Reaction deren Hauptproduct in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt und sich nach dem Filtriren durch Ansäuren mit verd. $H_2 SO_4$ ausfallen lässt. Die neue Verbindung lässt sich aus absolutem Alcohol umkrystallisiren und zeigt dann den Schmelzpunkt 205°. Die Halogen-Bestimmung bestätigt, dass hier die m Nitro-p-methoxyphenylbromacrylsäure vorliegt, eine Substanz, welche durch Abspaltung von H Br aus dem Dibromid entstanden ist.

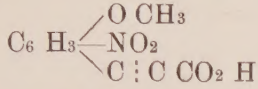
0,3408 gr. Substanz gaben 0,2101 gr. Ag Br

Berechnet für $C_{10} H_8 NO_5 Br$	Gefunden
Br = 26,49	26,23 pct.

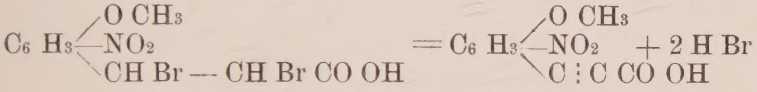
Was den bei dieser Reaction gebildeten in Alkalien unlöslichen Körper angeht, so habe ich denselben durch Umkrystallisiren aus verd. Alcohol in goldgelben Nadeln, die bei 115—116° schmelzen erhalten, leider reichte die vorliegende geringe Menge nur zum quantitativen Nachweis von Brom aus.

[1]) Glaser, Ann. 148—330.

Metanitro-p-methoxyphenylpropiolsäure.



Während wässerige Kalilauge in der Kälte nur im Stande ist einmal H Br aus den Metanitro-p-methoxydibrompropionsäure abzuspalten, kann man vermittelst alkoholischer Kalilauge, zumal wenn man die Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt zwei mal H Br aus dem Dibromid entfernen und gelangt dann zur Metanitroparamethoxyphenylpropiolsäure; ein Process welcher sich folgendermassen formuliren lässt:



Am zweckmässigsten führt man denselben aus, indem man eine conc. Lösung von alcoholischem Kali zur Auflösung des Dibromids in absolutem Alcohol gibt. Schon in der Kälte scheidet sich Kaliumbromid aus, man fördert die Reaction durch gelindes Erwärmen auf Wasserbad-Temperatur, lässt man es dann einige Stunden stehen und verdünnt die Alcoholische Flüssigkeit mit viel Wasser, säuert dann mit verd. H_2SO_4 an, so fällt der grösste Theil des Metanitro-p-methoxyphenylpropiolsäure sofort aus, während der Rest erst nach mehrstündigem Stehen zur Abscheidung gelangt. Die rohe Säure krystallisirt aus Wasser, welches mit wenig Alcohol versetzt ist und man erhält sie dann in glänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 135°.

0,1867 gr. Substanz gaben 0,3699 gr. CO_2 und 0,0581 gr. H_2O

Berechnet für $C_{10}H_7NO_5$	Gefunden
C = 54,29	54,05 pct.
H = 3,17	3,46 „